

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710300334.0

[51] Int. Cl.  
C08F 220/06 (2006.01)  
C08F 2/32 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月9日

[11] 公开号 CN 101215354A

[22] 申请日 2007.12.27

[21] 申请号 200710300334.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 白福臣 温诗渺 于力 张志成  
潘振远 张春晓

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水树脂的制备方法，其特征在于：环己烷为溶剂，丙烯酸和丙烯酰胺为单体，过硫酸铵为引发剂，N，N' - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，十八醇磷酸酯或十八醇磷酸酯为分散剂。采用反相悬浮聚合方法制备聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水树脂。本发明所得的高吸水性树脂的吸水率为为 298ml/g - 346ml/g。

1、反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

使用的溶剂为环己烷；单体为丙烯酸和丙烯酰胺，丙烯酸用量为溶剂重量的 15—20%，中和度为 50—60%，丙烯酰胺用量为溶剂重量的 5%；引发剂为过硫酸铵，引发剂用量为丙烯酸和丙烯酰胺单体重量之和的 0.2~0.4%；交联剂为 N，N'—亚甲基双丙烯酰胺，交联剂用量为丙烯酸和丙烯酰胺单体重量之和的 0.05~0.1%；分散剂为十六醇磷酸酯或十八醇磷酸酯，分散剂用量为丙烯酸和丙烯酰胺单体重量之和 1~4%；

按配比称量材料，在三口容器中加入环己烷和分散剂，室温下搅拌，使分散剂溶解；在 0℃~5℃冷却的条件下，将丙烯酸水溶液用质量浓度为 30%的氢氧化钠水溶液中和，中和度为 50—60%，得到中和好的丙烯酸水溶液；同时，将引发剂、交联剂用水溶解，水的用量是引发剂和交联剂重量之和的 208—250 倍；然后加入到中和好的丙烯酸水溶液中并搅拌均匀，再加入丙烯酰胺，搅拌至其全部溶解，得到单体混合液；将三口容器中的溶剂在搅拌下升温至 45℃，滴加上述单体混合液，40~50 分钟滴加完成，在 45—75℃恒温反应 3—5 小时；反应完毕后，降至室温，过滤，用甲醇洗涤产物，在 90—110℃内烘干，得反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂。

## 反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂的制备方法

### 技术领域

本发明属于高吸水性树脂领域，具体涉及一种反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂的制备方法。

### 背景技术

高吸水性树脂是近年来得到迅速发展的一类新型的功能性高分子材料，由于其能吸收自身质量数百倍至数千倍的水，且吸收的水分不易用机械压力压出，具有优良的保水性能，因此被广泛应用于农业、林业、园艺等土壤改良剂、卫生用品材料、工业用脱水剂、保鲜剂、防雾剂、医用材料、水凝胶材料等等。具有代表性的是丙烯酸系高吸水性树脂，近年来在国内外迅速发展。但以单一丙烯酸为单体制备的吸水树脂的吸水率尤其是耐电解质性能较差，以含有酰胺基亲水单体与丙烯酸共聚，使每个分子链上具有不同的亲水性基团，通过不同亲水性基团的相互协同作用可以提高共聚树脂的综合性能。以丙烯酸为原料制备高吸水性树脂一般采用本体聚合和水溶液聚合，这两种聚合方法所产生的热量难以散发，且聚合体系粘度太高，往往难于在通常的反应器中进行，后处理甚为困难。在“反相悬浮法制备耐盐高吸水树脂” [陈日清等，林产化学与工业，2006 26 (1) : 28]、“反相悬浮聚合合成高吸水树脂” [张伟党，太原市师范学院学报，2006 5 (2) : 107]、“反相悬浮法合成高吸水性树脂的研究” [郭

建维等, 精细化工, 2001 18 (6): 43]、“聚丙烯酸盐高吸水树脂合成工艺研究进展” [顾锦涛, 彭宪湖, 中国胶粘剂, 2000, (10) 2: 45, ]、中国专利 CN1834122A 这些文献中报道了聚丙烯酸系高吸水树脂的反相悬浮聚合方法, 但对用反相悬浮聚合法制备聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂未作深入探讨。采用反相悬浮聚合法制备聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂, 如果悬浮液分散体系不稳定, 就会得到凝胶状的粘稠状产物, 还存在发生反应暴聚、凝胶粘壁等现象。因此, 选用适当的反相悬浮分散剂, 明确各种原料的投料比例, 严格控制聚合工艺是采用反相悬浮聚合法制备聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂的技术关键。

#### 发明内容

本发明提供的反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂的制备方法, 步骤和条件如下:

使用的溶剂为环己烷; 单体为丙烯酸和丙烯酰胺, 丙烯酸用量为溶剂重量的 15—20%, 中和度为 50—60%, 丙烯酰胺用量为溶剂重量的 5%; 引发剂为过硫酸铵, 引发剂用量为丙烯酸和丙烯酰胺单体重量之和的 0.2~0.4%; 交联剂为 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺, 交联剂用量为丙烯酸和丙烯酰胺单体重量之和的 0.05~0.1%; 分散剂为十六醇磷酸酯或十八醇磷酸酯, 分散剂用量为丙烯酸和丙烯酰胺单体重量之和 1~4%;

按配比称量材料, 在三口容器中加入环己烷和分散剂, 室温下搅拌, 使分散剂溶解; 在 0℃~5℃冷却的条件下, 将丙烯酸水溶液用

质量浓度为 30% 的氢氧化钠水溶液中和，中和度为 50—60%，得到中和好的丙烯酸水溶液；同时，将引发剂、交联剂用水溶解，水的用量是引发剂和交联剂重量之和的 208—250 倍；然后加入到中和好的丙烯酸水溶液中并搅拌均匀，再加入丙烯酰胺，搅拌至其全部溶解，得到单体混合液；将三口容器中的溶剂在搅拌下升温至 45℃，滴加上述单体混合液，40~50 分钟滴加完成，在 45—75℃ 恒温反应 3—5 小时；反应完毕后，降至室温，过滤，用甲醇洗涤产物，在 90—110℃ 内烘干，得反相悬浮聚合聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂。其吸水率  $\geq 280$  ml /g。

吸水率的测定：称取 1.0g 干燥的树脂于烧杯中加入 1000 ml 去离子水，加盖防止水份蒸发。在室温下让其吸至饱和，用 500 目滤布过滤，得剩余的去离子水，量其体积。

吸水率 (ml/g) = 加入水总体积 (ml) - 滤出水体积 (mL) / 干燥聚丙烯酸/丙烯酰胺树脂重量 (g)

具体实施方式

#### 实施例 1

在三口瓶中加入 100ml 环己烷，加入 0.4 克分散剂十六醇磷酸酯，室温下搅拌。将 15 克丙烯酸置于烧杯中，在 0℃ 的条件下用 15.27 克质量浓度为 30% 氢氧化钠水溶液中和。将 0.08 克过硫酸铵和 0.016 克 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺用 19.968 克水溶解后，加入中和好的丙烯酸水溶液中并搅拌均匀，再加入 5 克丙烯酰胺，搅拌使其全部溶解，制得单体混合液。将三口瓶升温至 45℃，滴加单体混合液，50

分钟滴完后升温至 65℃，反应 4 小时。反应完毕后，降至室温，过滤，用甲醇洗涤产物，110℃烘干，得颗粒状聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂。所得高吸水性树脂的吸水率为 298 ml /g。

### 实施例 2

在三口瓶中加入 100ml 环己烷，加入 0.25 克分散剂十八醇磷酸酯，室温下搅拌。将 20 克丙烯酸置于烧杯中，在 1℃的条件下用 19.63 克质量浓度为 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.05 克过硫酸铵和 0.017 克 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺用 25 克水溶解后，加入中和好的丙烯酸溶液中并搅拌均匀，再加入 5 克丙烯酰胺，搅拌使其全部溶解，制得单体混合液。将三口瓶升温至 45℃，滴加单体混合液，40 分钟滴加完，继续反应 4 小时。反应完毕后，降至室温，过滤，用甲醇洗涤产物，在 100℃烘干，得颗粒状聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂。所得高吸水性树脂的吸水率为 346ml /g。

### 实施例 3

在三口瓶中加入 100ml 环己烷，加入 0.84 克分散剂十六醇磷酸酯，室温下搅拌。将 16 克丙烯酸置于烧杯中，在 2℃的条件下用 14.8 克质量浓度为 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.07 克过硫酸铵和 0.015 克 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺用 21 克水溶解后，加入中和好的丙烯酸溶液中并搅拌均匀，再加入 5 克丙烯酰胺，搅拌使其全部溶解，制得单体混合液。将三口瓶升温至 45℃，滴加单体混合液，43 分钟滴完后升温至 75℃，反应 4 小时。反应完毕后，降至室温，过滤，用甲醇洗涤产物，90℃烘干，得颗粒状聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树

脂。所得高吸水性树脂的吸水率为 312ml /g。

#### 实施例 4

在三口瓶中加入 100ml 环己烷,加入 0.77 克分散剂十八醇磷酸酯,室温下搅拌。将 17 克丙烯酸置于烧杯中,在 3℃的条件下用 16.99 克质量浓度为 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.08 克过硫酸铵和 0.011 克 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺用 22 克水溶解后,加入中和好的丙烯酸溶液中并搅拌均匀,再加入 5 克丙烯酰胺,搅拌使其全部溶解,制得单体混合液。将三口瓶升温至 45℃,滴加单体混合液,45 分钟滴完后升温至 75℃,反应 3 小时。反应完毕后,降至室温,过滤,用甲醇洗涤产物,95℃烘干,得颗粒状聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂。所得高吸水性树脂的吸水率为 324ml /g。

#### 实施例 5

在三口瓶中加入 100ml 环己烷,加入 0.69 克分散剂十六醇磷酸酯,室温下搅拌。将 18 克丙烯酸置于烧杯中,在 4℃的条件下用 19.98 克质量浓度为 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.069 克过硫酸铵和 0.023 克 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺用 23 克水溶解后,加入中和好的丙烯酸溶液中并搅拌均匀,再加入 5 克丙烯酰胺,搅拌使其全部溶解,制得单体混合液。将三口瓶升温至 45℃,滴加单体混合液,47 分钟滴完后升温至 70℃,反应 5 小时。反应完毕后,降至室温,过滤,用甲醇洗涤产物,110℃烘干,得颗粒状聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂。所得高吸水性树脂的吸水率为 331ml /g。

## 实施例 6

在三口瓶中加入 100ml 环己烷,加入 0.96 克分散剂十八醇磷酸酯,室温下搅拌。将 19 克丙烯酸置于烧杯中,在 5℃的条件下用 19.35 克质量浓度为 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.096 克过硫酸铵和 0.019 克 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺用 24 克水溶解后,加入中和好的丙烯酸溶液中并搅拌均匀,再加入 5 克丙烯酰胺,搅拌使其全部溶解,制得单体混合液。将三口瓶升温至 45℃,滴加单体混合液,48 分钟滴完后升温至 50℃,反应 4 小时。反应完毕后,降至室温,过滤,用甲醇洗涤产物,105℃烘干,得颗粒状聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水性树脂。所得高吸水性树脂的吸水率为 339ml /g。